

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 juin 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/49598 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **A61K 7/42**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03638

(22) Date de dépôt international :
20 novembre 2001 (20.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/16522 18 décembre 2000 (18.12.2000) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : CANDAU,
Didier [FR/FR]; 46, rue de la Martinière, F-91570 Bièvres
(FR).

(74) Mandataire : MISZPUTEN, L.; L'Oréal/D.P.I., 6, rue
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: COSMETIC SOLAR PROTECTION COMPOSITIONS BASED ON A SYNERGIC MIXTURE OF FILTERS AND
USES

(54) Titre : COMPOSITIONS COSMETIQUES ANTISOLAIRES A BASE D'UN MELANGE SYNERGIQUE DE FILTRES ET
UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns a novel cosmetic or dermatological compositions for topical use, characterised in that they
comprise, in a cosmetically acceptable carrier, at least: (a) 0.5 to 15 wt. % of benzene 1,4-di(3-methylidene-10-camphosulphonic)
acid, optionally in partly or wholly neutralised form, as first filter and (b) 0.5 to 15 wt. % of at least a diarylbutadiene compound,
as second filter, said first and second filters being present in said compositions in a proportion producing a synergic activity on the
solar protection factors obtained. The invention also concerns their uses for skin and hair protection against the effects of ultraviolet
radiation.

(57) Abrégé : L'invention concerne de nouvelles cosmétique ou dermatologique à usage topique, caractérisée par le fait qu'elle
comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins : (a) de 0,5 à 15% en poids d'acide benzène 1,4-di(3-méthyl-
dène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée, à titre de premier filtre et (b) de
0,5 à 15% en poids d'au moins un composé 4,4-dyarylbutadiène, à titre de second filtre, lesdits premier et second filtres étant pré-
sents dans lesdites compositions dans une proportion produisant une activité synergique au niveau des facteurs de protection solaires
conférés. L'invention concerne également leurs applications à la protection de la peau et des cheveux contre les effets du rayonne-
ment ultraviolet.

WO 02/49598 A2

COMPOSITIONS COSMETIQUES ANTISOLAIRES A BASE D'UN MELANGE SYNERGIQUE DE FILTRES ET UTILISATIONS

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques à usage topique plus particulièrement destinées à la photoprotection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet (compositions ci-après dénommées plus simplement compositions antisolaires), ainsi que leur utilisation dans l'application cosmétique susmentionnée. Plus précisément encore, elle concerne des compositions antisolaires comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable, une association d'au moins deux filtres particuliers, à savoir d'une part l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et, d'autre part, un composé de 4,4-diarybutadiène. L'association de ces deux filtres conduit à l'obtention d'un effet de synergie au niveau des indices de protection conférés.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel ; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions photo toxiques ou photo allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse) qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché, le facteur de protection solaire (FPS) s'exprimant mathématiquement par le rapport de la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV avec la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV.

On connaît dans les demandes de brevet EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP1008 586, DE 100 07 017, EP 1133980 et EP 1133981 des compositions solaires à base de 4,4-diarybutadiènes pouvant contenir d'autres filtres complémentaires.

Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la Demanderesse a découvert, de façon inattendue et surprenante, que la combinaison de deux filtres solaires particuliers et déjà connus en soi dans l'état de l'art, permettait, du fait d'un effet de synergie remarquable, d'obtenir des compositions antisolaires présentant des indices de protection nettement améliorés, et en tous cas largement supérieurs à ceux qui peuvent être obtenus soit avec l'un ou l'autre des filtres utilisé seul.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

Ainsi, conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques ou dermatologiques à usage topique, caractérisées par le fait qu'elle comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins :

(a) de 0,5 à 15% en poids d'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée, à titre de premier filtre et

(b) de 0,5 à 15% en poids d'au moins un composé 4,4-diarylbutadiène, à titre de second filtre, lesdits premier et second filtres étant présents dans lesdites compositions dans une proportion produisant une activité synergique au niveau des facteurs de protection solaires conférés.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles compositions pour la fabrication de compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un composé 4,4-diarylbutadiène pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire comprenant au moins l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée, dans le but de produire un effet synergique au niveau des indices de protection solaire conférés.

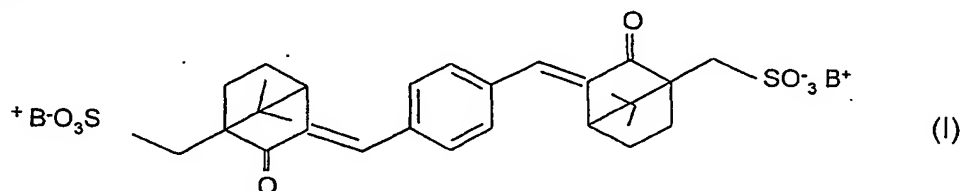
De façon générale, lesdits premier et second filtres sont présents dans les compositions selon l'invention dans une proportion produisant une activité synergique au niveau des facteurs de protection solaires conférés.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

Par composé 4,4-diarylbutadiène conforme à l'invention, on entend toute molécule comportant au moins un groupe chromophore 4,4-diarylbutadiène. Celle-ci peut se présenter sous forme de composé simple, d'oligomère ou de polymère possédant sur la chaîne des greffons contenant le groupe chromophore.

L'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses différents sels décrits notamment dans les demandes de brevets FR-A- 2 528 420 et FR-A- 2

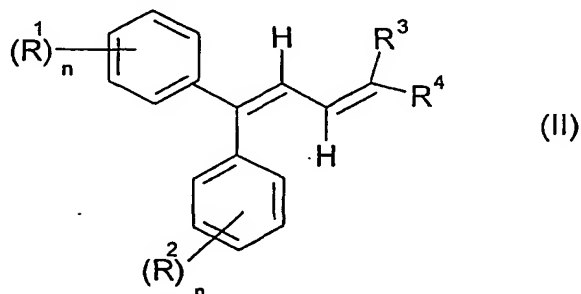
639 347, sont des filtres déjà connus en soi (filtres dits à large bande) capables en effet d'absorber les rayons ultraviolets de longueur d'ondes comprises entre 280 et 400 nm, avec des maxima d'absorption compris entre 320 et 400 nm, en particulier aux alentours de 345 nm. Ces filtres répondent à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle B désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou encore un radical $\text{NH}(\text{R})_3^+$ dans lequel les radicaux -R, qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou encore un groupement Mn^{+}/n , Mn^{+} désignant un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4, Mn^{+} désignant de préférence un cation métallique choisi parmi Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} et Zr^{4+} . Il est bien entendu que les composés de formule (I) ci-dessus peuvent donner lieu à l'isomère "cis-trans" autour d'une ou plusieurs double(s) liaison(s) et que tous les isomères rentrent dans le cadre de la présente invention.

L'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) et ses différents sels sont présents de préférence dans la composition de l'invention dans des proportions allant de 1 % à 10 % en poids, et plus particulièrement de 2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

Parmi les composés 4,4-diarylbutadiènes conformes à l'invention préférés, on peut choisir les composés répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{10}$; un radical alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$; un radical cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$; un radical cycloalcényle en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$; un radical alcoxycarbonyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ linéaire ou ramifié ; un radical monoalkylamino en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, linéaire ou ramifié ; un radical dialkylamino en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, linéaire ou ramifié ; un aryle ; un hétéroaryle ou un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- R^3 désigne un groupe COOR^5 ; COR^5 ; CONR^5R^6 ; CN ; un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_{10}$; un radical cycloalkyle en

- C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle en C₆-C₁₈ ; un hétéroaryle en C₃-C₇ ;
- 140 - R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; COR⁶ ; CONR⁵R⁶ ; CN ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- 145 - R⁵ et R⁶ identiques ou différents, désignent hydrogène ; [X]_p-R⁷, C₁-C₆-alkylène-SO₃Y ; C₁-C₆-alkylène-PO₃Y ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ A⁻ ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- 150 - X désigne un groupe -CH₂-CH₂-Z-, -CH₂CH₂CH₂Z-, -CH(CH₃)-CH₂-Z-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Z-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-Z- ;
- A désigne Cl, Br, I, SO₄R⁹ ;
- Y désigne hydrogène, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺
- Z désigne O ou NH ;
- 155 - R⁷ et R⁸ identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical acyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié ;
- R⁹ désigne hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₆ ;
- n varie de 1 à 3 ;
- 160 - p varie de 0 à 150.

Comme radicaux alkyle en C₁-C₂₀, on peut citer par exemple : méthyle, éthyle, n-propyle, 1-méthyléthyle, n-butyle, 1-méthylpropyle, 2-méthylpropyle, 1,1-diméthyléthyle, n-pentyle, 1-méthylbutyle, 2-méthylbutyle, 3-méthylbutyle, 2,2-diméthylpropyle, 1-éthylpropyle, n-hexyle, 1,1-diméthylpropyle, 1,2-diméthylpropyle, 1-méthylpentyle, 2-méthylpentyle, 3-méthylpentyle, 4-méthylpentyle, 1,1-diméthylbutyle, 1,2-diméthylbutyle, 1,3-diméthylbutyle, 2,2-diméthylbutyle, 2,3-diméthylbutyle, 3,3-diméthylbutyle, 1-éthylbutyle, 2-éthylbutyle, 1,2,2-triméthylpropyle, 1-éthyl-1-méthylpropyle, 1-éthyl-2-méthylpropyle, n-heptyle, n-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, n-tridécyle, n-tétradécyle, n-pentadécyle, n-hexadécyle, n-heptadécyle, n-octadécyle, n-nonadécyle ou n-eicosyle.

Comme groupes alcényle en C₂-C₁₀, on peut citer par exemple : éthènyle, n-propènyle, 1-méthyléthènyle, n-butènyle, 1-méthylpropènyle, 2-méthylpropènyle, 1,1-diméthyléthènyle, n-pentènyle, 1-méthylbutènyle, 2-méthylbutènyle, 3-méthylbutènyle, 2,2-diméthylpropènyle, 1-éthylpropènyle, n-hexènyle, 1,1-diméthylpropènyle, 1,2-diméthylpropènyle, 1-méthylpentènyle, 2-méthylpentènyle, 3-méthylpentènyle, 4-méthylpentènyle, 1,1-diméthylbutènyle, 1,2-diméthylbutènyle, 1,3-diméthylbutènyle, 2,2-diméthylbutènyle, 2,3-diméthylbutènyle, 3,3-diméthylbutènyle, 1-éthylbutènyle, 2-éthylbutènyle, 1,1,2-triméthylpropènyle, 1,2,2-triméthylpropènyle, 1-éthyl-1-méthylpropènyle, 1-éthyl-2-méthylpropènyle, n-heptènyle, n-octènyle, n-nonènyle, n-décènyle.

Comme radicaux alcoxy en C₁-C₁₂ pour les radicaux R¹ et R², on peut citer : méthoxy, n-propoxy, 1-méthylpropoxy, 1-méthyléthoxy, n-pentoxy, 3-méthylbutoxy, 2,2-diméthylpropoxy, 1-méthyl-1-éthylpropoxy, octoxy, éthoxy, n-propoxy, n-butoxy, 2-méthylpropoxy, 1,1-diméthylpropoxy, hexoxy, heptoxy, 2-éthylhexoxy.

Comme radicaux cycloalkyles en C₃-C₁₀ pour les radicaux R⁶ et R⁷, on peut citer par exemple : cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, 1-méthylcyclopropyle, 1-éthylcyclopropyle, 1-propylcyclopropyle, 1-butylcyclopropyle, 1-pentylcyclopropyle, 1-méthyl-1-butylcyclopropyle, 1,2-diméthylcyclopropyle, 1-méthyl-2-éthylcyclopropyle, cyclooctyle, cyclononyl ou cyclodécyle.

Comme radicaux cycloalcényles en C₃-C₁₀ ayant une ou plusieurs doubles liaisons, on peut citer : cyclobutényle, cyclopentényle, cyclopentadiényle, cyclohexényle, 1,3-cyclohexadiényle, 1,4-cyclohexadiényle, cycloheptényle, cycloheptatriényle, cyclooctényle, 1,5-cyclooctadiényle, cyclooctétraényle, cyclononényle ou cyclodécényle.

Les radicaux cycloalkyles ou cycloalcényles peuvent comporter un ou plusieurs substituants (de préférence de 1 à 3) choisis par exemple parmi halogène comme chlore, fluor ou brome ; cyano ; nitro ; amino ; C₁-C₄-alkylamino ; C₁-C₄ dialkylamino ; C₁-C₄alkyle ; C₁-C₄-alcoxy ; hydroxy ; ils peuvent également comporter de 1 à 3 hétéroatomes comme soufre, oxygène ou azote dont les valences libres peuvent être saturées par un hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

Comme radicaux acyle, on peut citer par exemple formyle, acétyle, propionyle, ou n-butyryle.

Les groupes bicycloalkyles ou bicycloalcényles sont choisis par exemple parmi les terpènes bicycliques comme les dérivés de pinane, de bornane, de pinène ou de camphre ou d'adamantane.

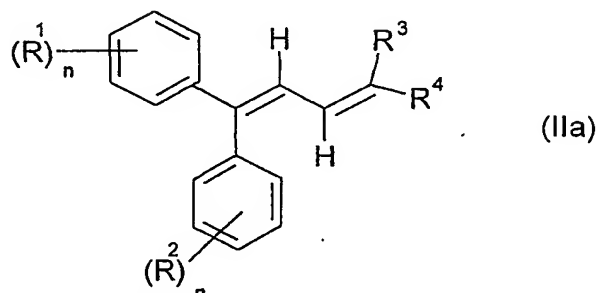
Les groupes aryles sont de préférence choisis parmi les cycles phényle ou naphthyle, lesquels pouvant comporter un ou plusieurs substituants (de préférence de 1 à 3) choisis par exemple parmi halogène comme chlore, fluor ou brome ; cyano ; nitro ; amino ; C₁-C₄-alkylamino ; C₁-C₄ dialkylamino ; C₁-C₄alkyle ; C₁-C₄-alcoxy ; hydroxy. On préfère plus particulièrement phényle, méthoxyphényle et naphthyle.

Les groupes hétéroaryles comportent en général un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi soufre, oxygène ou azote.

Les groupes hydrosolubilisants sont par exemple des groupes carboxylates, sulfonates et plus particulièrement leurs sels avec des cations physiologiquement acceptables comme les sels de métaux alcalins ou les sels de trialkylammonium comme les sels de tri(hydroxyalkyl)ammonium ou de 2-méthylpropan-1-ol-2-ammonium. On peut également citer les groupes ammonium comme les

235 alkylammoniums et leurs formes salifiées avec des anions physiologiquement acceptables.

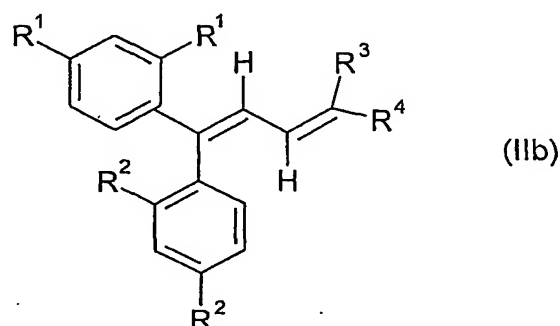
Les composés de formule (II) préférentiels sont choisis parmi ceux de formule (IIa) suivante :



240 dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈ ; un radical alcoxy en C₁-C₈ ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- 245 - R³ désigne un groupe COOR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ;
- R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; CONR⁵R⁶ ;
- R⁵ désigne hydrogène ; [X]_p-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃Y ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ A⁻ ;
- R⁶ désigne [X]_p-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃Y ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ A⁻ ;
- 250 - X désigne un groupe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-,
- A désigne Cl, Br, I, SO₄R⁹ ;
- Y désigne hydrogène, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺.
- R⁷, R⁸ et R⁹ identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₃, linéaire ou ramifié ;
- 255 - n varie de 1 à 3
- p varie de 0 à 50 ;

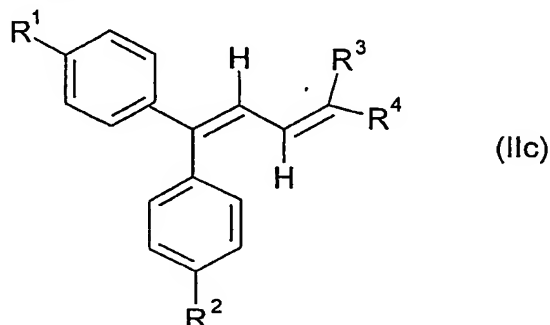
Les composés de formule (II) encore plus préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule (IIb) suivante :



260 dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

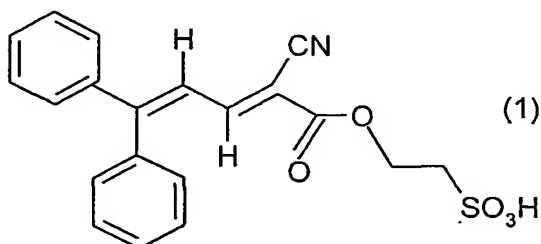
- R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 ; un radical alcoxy en C_1-C_8 ;
- 265 - R^3 désigne un groupe $COOR^5$; $CONR^5R^6$; CN ;
- R^4 désigne un groupe $COOR^6$; $CONR^5R^6$;
- R^5 désigne hydrogène ; $[X]_p-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3Y ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$;
- R^6 désigne $[X]_p-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3Y ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$;
- 270 - X désigne un groupe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$,
- A désigne Cl , Br , I , SO_4R^9 ;
- Y désigne hydrogène, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $-N(R^8)_4^+$
- R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_3 , linéaire ou ramifié ;
- 275 - p varie de 0 à 50.

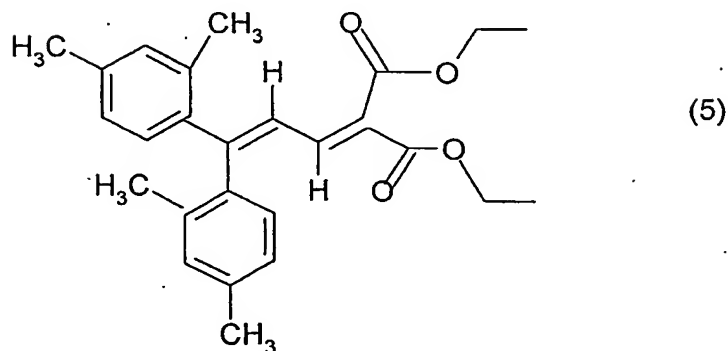
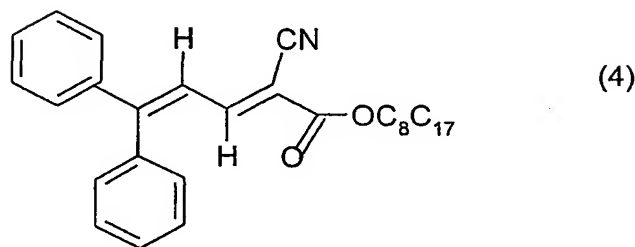
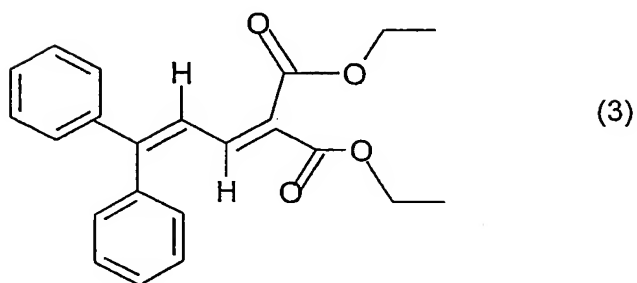
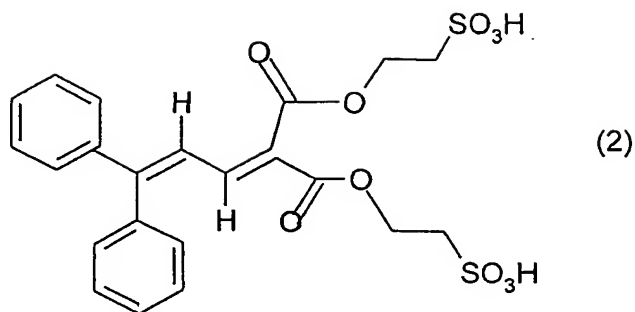
Les composés de formule (II) encore plus préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule (IIc) suivante :



- dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :
- 280 - R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_8 ; un radical alcoxy en C_1-C_8 ;
 - R^3 désigne un groupe $COOR^5$; $CONR^5R^6$; CN ;
 - R^4 désigne un groupe $COOR^6$; $CONR^5R^6$;
 - 285 - R^5 désigne hydrogène ; $[X]_p-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3Y ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$;
 - R^6 désigne $[X]_p-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3Y ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$;
 - X désigne un groupe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$,
 - A désigne Cl , Br , I , SO_4R^9 ;
 - 290 - Y désigne hydrogène, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $-N(R^8)_4^+$
 - R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_3 , linéaire ou ramifié ;
 - p varie de 0 à 50.

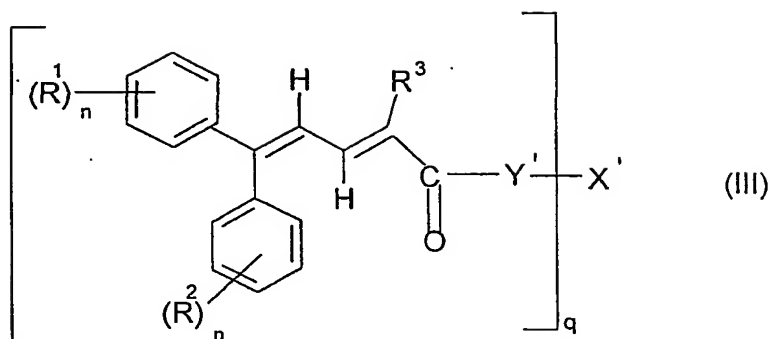
- 295 Les composés encore plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :





300 Les composés de formule (II) tels que définis ci-dessus sont connus en eux-mêmes et leurs structures et leurs synthèses sont décrites dans les demandes de brevet EP0967200, DE19746654 et DE19755649 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

305 Parmi les composés 4,4-diarylbutadiènes conformes à l'invention préférés, on peut également citer les oligomères répondant à la formule (III) suivante :



310 dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R^1 , R^2 , R^3 et n ont les mêmes significations indiquées dans la formule (II) précédente ;

- Y^1 désigne un groupe $-O-$ ou $-NR^{10}$.

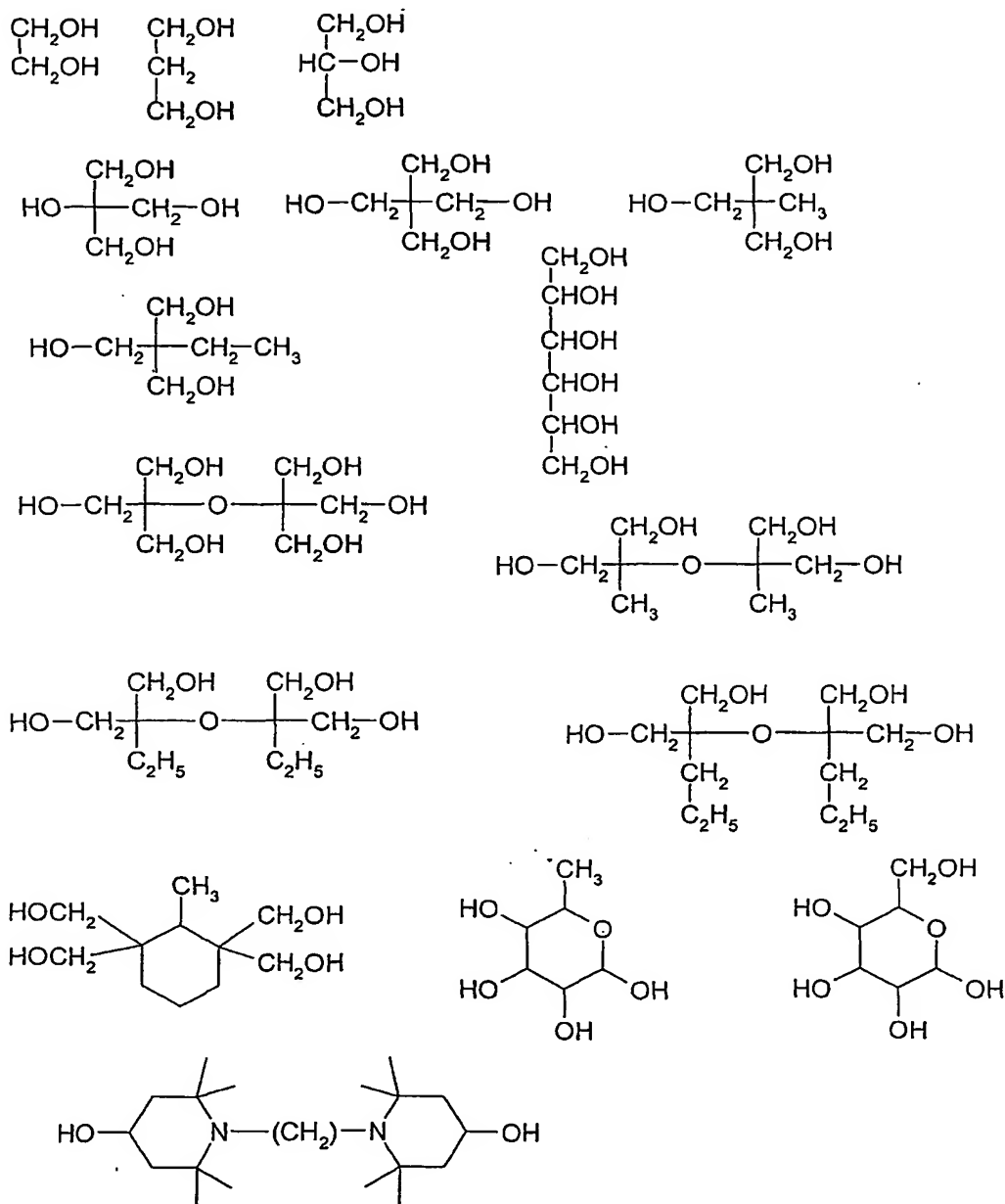
315 - R^{10} désigne hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20} , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C_2-C_{10} ; un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} ; un radical bicycloalkyle en C_7-C_{10} ; un radical cycloalcényle en C_3-C_{10} ; un radical bicycloalcényle en C_7-C_{10} ; un aryle ; un hétéroaryle ;

320 - X^1 désigne un reste de polyol linéaire ou ramifié, aliphatique ou cycloaliphatique comprenant de 2 à 10 groupes hydroxy et de valence q ; la chaîne carbonée dudit reste pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes de soufre ou d'oxygène ; un ou plusieurs groupes imines ; un ou plusieurs alkylimino en C_1-C_4 ;

- q varie de 2 à 10.

325

X^1 est un reste polyol contenant de 2 à 10 groupes hydroxyles et notamment :



Les composés plus préférentiels de formule (III) sont ceux pour lesquels :

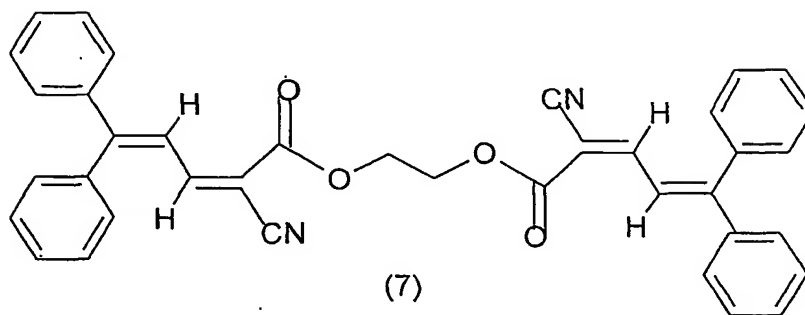
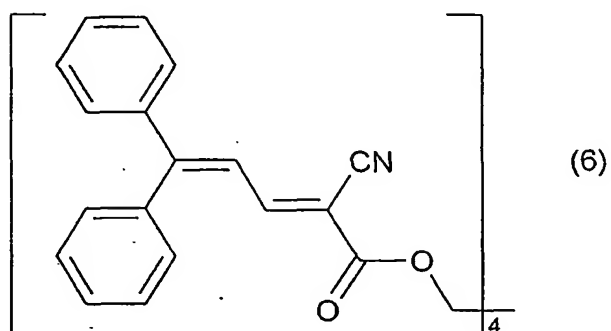
- R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₁₂ ; un radical alcoxy en C₁-C₈ ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
- R^3 désigne un groupe COOR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ;
- R^5 et R^6 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; naphtyle ou phényle éventuellement substitué ;
- X' désigne un reste de polyol comprenant de 2 à 6 groupes hydroxy et plus particulièrement de 2 à 4.

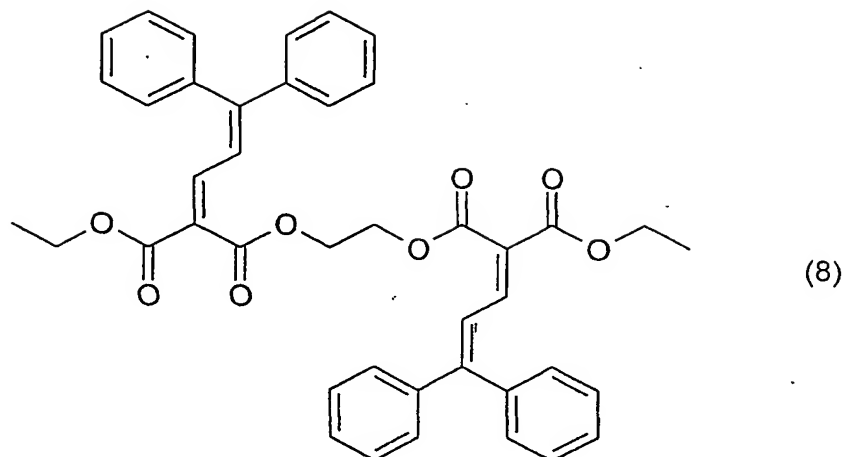
Les composés encore plus préférentiels de formule (III) sont ceux pour lesquels :

- X' désigne un reste d'éthanol ou de pentaérythrol.

Les composés de formule (III) encore plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :

345





Les composés de formule (III) tels que définis ci-dessus sont connus en eux-mêmes et leurs structures et leurs synthèses sont décrites dans les demandes de brevet EP-A-1008586 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

Les composés 4,4-diarylbutadiène conformes à l'invention sont présents de préférence dans la composition de l'invention dans des proportions allant de 1 % à 10 % en poids, et plus particulièrement de 2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus d'autres filtres UV organiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbants), hydrosolubles ou liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

Les filtres UV organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre autres que le composé (I) ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate, les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US5,237,071, US5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649.

Comme exemples de filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- 385 - PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,
- 390 - Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

- 395 - Homosalate vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES,
- Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,
- Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
- 400 - TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés du dibenzoylméthane :

- Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LA ROCHE,
- 405 - Isopropyl Dibenzoylmethane,

Dérivés cinnamiques :

- Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,
- 410 - Isopropyl Methoxy cinnamate,
- Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et REIMER,
- Cinoxate,
- DEA Methoxycinnamate,
- 415 - Diisopropyl Methylcinnamate,
- Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Dérivés de β,β' -diphénylacrylate :

- 420 - Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,
- Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

- 425 - Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
- Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF
- Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,
- Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,
- 430 - Benzophenone-5
- Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « HELISORB 11 » par NORQUAY

- 435 - Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « SPECTRA-SORB UV-24 »
PAR AMERICAN CYANAMID
- Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,
- Benzophenone-12

Dérivé du benzylidène camphre :

- 440 - 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,
- 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par
MERCK ,
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL »
par CHIMEX,
445 - Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO »
par CHIMEX,
- Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom
« MEXORYL SW » par CHIMEX,

450 Dérivés du phenyl benzimidazole :

- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial
« EUSOLEX 232 » par MERCK,
- Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom
commercial commercial « NEO HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER,

455

Dérivés de la triazine :

- Anisotriazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA
SPECIALTY CHEMICALS
- Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL
460 T150 » par BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB
HEB » par SIGMA 3V,
- la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine.

465 Dérivés du phenyl benzotriazole :

- Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA
CHIMIE ,
- Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol, vendu sous forme solide
sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL
470 ou sous forme micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial
« TINOSORB M » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

Dérivés anthraniliques :

- 475 - Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO
HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

- Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

480 Dérivés de benzalmalonate :

- Polyorganosiloxane à fonction benzalmalonate vendu sous la dénomination
commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE et leurs mélanges.

- Les filtres UV organiques solubles plus particulièrement préférés sont choisis
485 parmi les composés suivants :
- Ethylhexyl Salicylate,
 - Octocrylene,
 - Ethylhexyl Methoxycinnamate
 - Butyl Methoxydibenzoylmethane,
 - 490 - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
 - Benzophenone-3,
 - Benzophenone-4,
 - Benzophenone-5,
 - 4-Methylbenzylidene camphor,
 - 495 - Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
 - Anisotriazine,
 - Ethylhexyl triazone,
 - Diethylhexyl Butamido Triazone,
 - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine.
 - 500 - Drometrizole Trisiloxane,
 - Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol
- et leurs mélanges.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des
505 pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV
510 bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

515 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants
520 cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les
525 conservateurs, les tensioactifs, les anti-inflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

530 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante. Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température

535 ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C. Ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras, linéaires ou cycliques tels que les dérivés d'acide benzoïque, trimellitique et hydroxy-benzoïque.

540 Comme huiles, on peut citer les huiles minérales (paraffine); végétales (huile d'amande douce, de macadamia, de pépin de cassis, de jojoba) ; synthétiques comme le perhydrosqualène, les alcools, les acides ou les esters gras (comme le benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ vendu sous la dénomination commerciale « Finsolv TN » par la société Finetex, le palmitate d'octyle, le lanolate d'isopropyle, les triglycérides dont ceux des acides caprique/caprylique), les esters et éthers gras
545 oxyéthylénés ou oxypropylénés; siliconées (cyclométhicone, polydiméthysiloxanes ou PDMS) ou fluorées, les polyalkylènes.

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

550 Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés
555 avantageuses, en particulier l'effet de synergie, attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien
560 connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel
565 ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus
570 (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et FR2416008).

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets,
575 comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des
580 solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de poudre, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

585 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection
des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de
shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et
constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après
590 shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après
permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou
un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de
défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des
595 sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint,
bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore
appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre
ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des
dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

600 A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui
présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse
(comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à
95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la
605 formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à
50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la
formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence
de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

610 Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont
maintenant être donnés.

615

COMPOSITION	EX 1
Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE)	2
(ARLACEL 165 FL - ICI)	
Alcool stéarylique	1
(LANETTE 18 - HENKEL)	
Acide stéarique d'huile de palme	2.5
(STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	
Poly diméthylsiloxane	0.5
(DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	
Benzoate d'alcools en C12/C15	20
(WITCONOL TN -WITCO)	
Triéthanolamine	0.5
Terephthalylidene Dicumphor Sulfonic Acid	2
(MEXORYL SX CHIMEX)	
Composé de formule (1)	6
Glycérine	4
Triéthanolamine	0.3
Acide polyacrylique	0.4
(SYNTHALEN K - 3V)	
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

COMPOSITION	EX 2
Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE) 80/20 (SINNOWAX AO -HENKEL)	7
Mélange de mono et distéarate de glycérol (CERASYNT SD-V ISP)	2
Alcool cétylique	1.5
Polydiméthyl siloxane (DOW CORNING 200 FLUID -DOW CORNING)	1.5
Huile de vaseline	15
Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid (MEXORYL SX CHIMEX)	3
Composé de formule (4)	6
Dioxyde de titane (MT100T TAYCA)	5
Glycérine	15
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

620

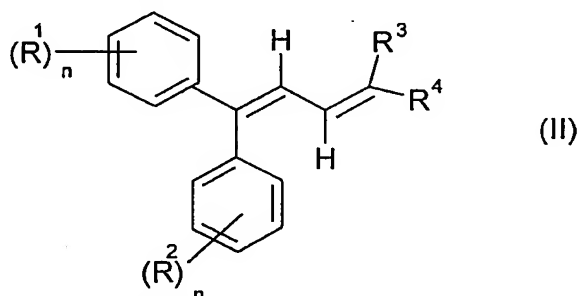
COMPOSITION	EX 3
Mélange mono /distéarate de glycerol / stéarate de polyéthylène glycol (100 OE) (ARLACEL 165 FL - ICI)	2
Alcool stéarylique (LANETTE 18 - HENKEL)	1
Acide stéarique d'huile de palme (STEARINE TP - STEARINERIE DUBOIS)	2.5
Polydiméthylsiloxane (DOW CORNING 200 FLUID - DOW CORNING)	0.5
Benzoate d'alcools en C12/C15 (WITCONOL TN -WITCO)	20
Triéthanolamine	0.5
Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid (MEXORYL SX CHIMEX)	2
Composé de formule (6)	8
Glycérine	4
Triéthanolamine	0.3
Acide polyacrylique (SYNTHALEN K - 3V)	0.4
Conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

625

REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique à usage topique, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins :
- 630 (a) de 0,5 à 15% en poids d'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée, à titre de premier filtre et
- (b) de 0,5 à 15% en poids d'au moins un composé 4,4-dyarylbutadiène, à titre de second filtre, lesdits premier et second filtres étant présents dans lesdites
- 635 compositions dans une proportion produisant une activité synergique au niveau des facteurs de protection solaires conférés.

2. Composition selon la revendication 1, où le composé 4,4-diarylbutadiène répond à la formule (II) suivante :

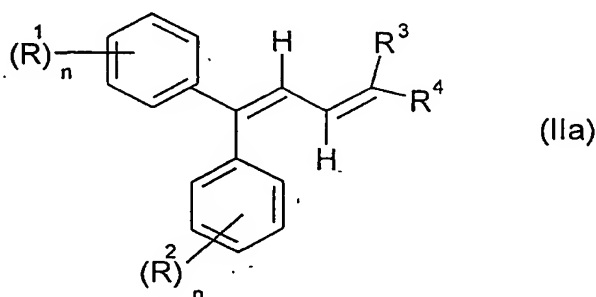


- 640 dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :
- R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical alcoxy en C₁-C₁₂ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un
 - 645 radical alcoxycarbonyle en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié ; un radical monoalkylamino en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié ; un radical dialkylamino en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifié ; un aryle ; un hétéroaryle ou un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
 - R³ désigne un groupe COOR⁵ ; COR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle en C₆-C₁₈ ; un hétéroaryle en C₃-C₇ ;
 - R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; COR⁶ ; CONR⁵R⁶ ; CN ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle ; un hétéroaryle ;
 - 655 - R⁵ et R⁶, identiques ou différents, désignent hydrogène ; [X]_p-R⁷, C₁-C₆-alkylène-SO₃Y ; C₁-C₆-alkylène-PO₃Y ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ A⁻ ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C₂-C₁₀ ; un radical cycloalkyle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalkyle en C₇-C₁₀ ; un radical cycloalcényle en C₃-C₁₀ ; un radical bicycloalcényle en C₇-C₁₀ ; un aryle ; un hétéroaryle ;
 - 660 - X désigne un groupe -CH₂-CH₂-Z-, -CH₂CH₂CH₂Z-, -CH(CH₃)-CH₂-Z-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Z-, -CH₂-CH(CH₂CH₃)-Z- ;
 - A désigne Cl, Br, I, SO₄R⁹ ;

- Y désigne hydrogène, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $-\text{N}(\text{R}^8)_4^+$
- Z désigne O ou NH ;
- R^7 et R^8 identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en
- 670 $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_6$, linéaire ou ramifié ; un radical acyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ linéaire ou ramifié ;
- R^9 désigne hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_6$;
- n varie de 1 à 3 ;
- 675 - p varie de 0 à 150.

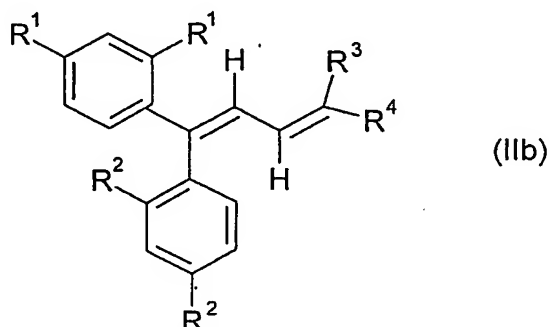
3. Composition selon la revendication 2 ; où le composé de formule (II) est choisi parmi ceux de formule (IIa) suivante :

680



- dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des
- 685 mélanges desdites configurations et où :
- R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$; un radical alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_8$; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;
 - R^3 désigne un groupe COOR^5 ; CONR^5R^6 ; CN ;
 - 690 - R^4 désigne un groupe COOR^6 ; CONR^5R^6 ;
 - R^5 désigne hydrogène ; $[\text{X}]_p\text{-R}^7$; $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylène-SO}_3\text{Y}$; $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylène-N}(\text{R}^8)_3^+ \text{A}^-$;
 - R^6 désigne $[\text{X}]_p\text{-R}^7$; $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylène-SO}_3\text{Y}$; $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-alkylène-N}(\text{R}^8)_3^+ \text{A}^-$;
 - X désigne un groupe $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}-$,
 - 695 - A désigne Cl, Br, I, SO_4R^9 ;
 - Y désigne hydrogène, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $-\text{N}(\text{R}^8)_4^+$
 - R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$, linéaire ou ramifié ;
 - n varie de 1 à 3
 - 700 - p varie de 0 à 50 ;

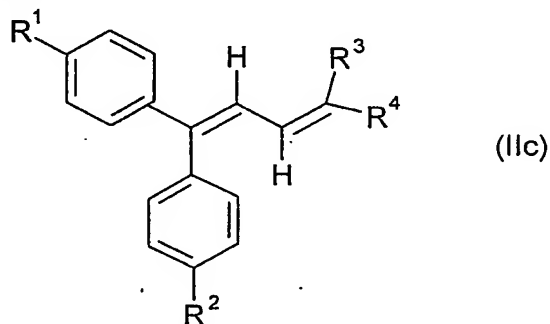
4. Composition selon la revendication 3, où le composé de formule (II) est choisi parmi ceux de formule (IIb) suivante :



705 dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈ ; un radical alcoxy en C₁-C₈ ;
- R³ désigne un groupe COOR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ;
- 710 - R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; CONR⁵R⁶ ;
- R⁵ désigne hydrogène ; [X]_p-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃Y ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ A⁻ ;
- R⁶ désigne [X]_p-R⁷ ; C₁-C₆-alkylène-SO₃Y ; C₁-C₆-alkylène-N(R⁸)₃⁺ A⁻ ;
- X désigne un groupe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂CH₂CH₂O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-,
- 715 - A désigne Cl, Br, I, SO₄R⁹ ;
- Y désigne hydrogène, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Al³⁺, -N(R⁸)₄⁺
- R⁷, R⁸ et R⁹ identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₃, linéaire ou ramifié ;
- p varie de 0 à 50.

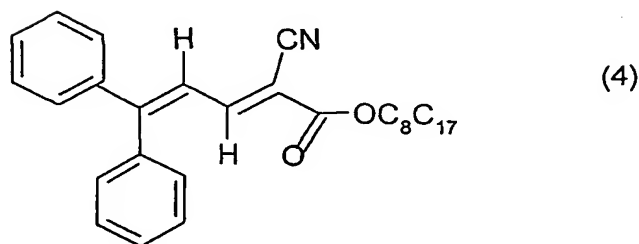
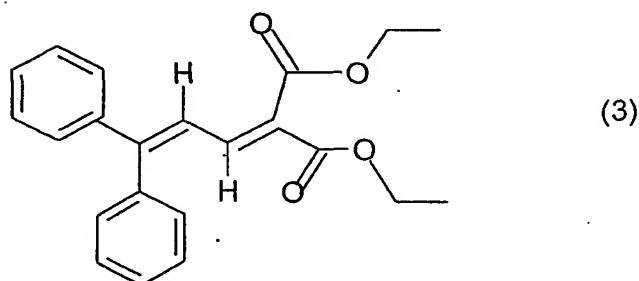
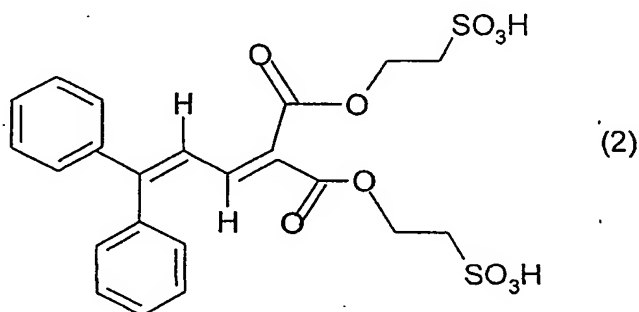
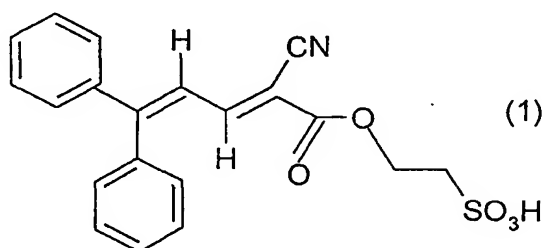
720 5. Composition selon la revendication 4, où le composé de formule (II) est choisi parmi ceux répondant à la formule (IIc) suivante :

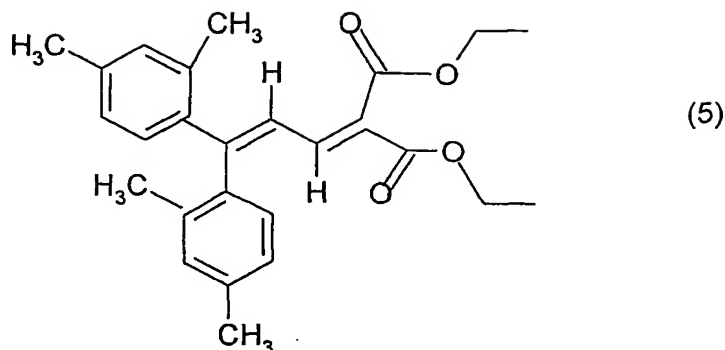


725 dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- R¹ et R², identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈ ; un radical alcoxy en C₁-C₈ ;
- R³ désigne un groupe COOR⁵ ; CONR⁵R⁶ ; CN ;
- R⁴ désigne un groupe COOR⁶ ; CONR⁵R⁶ ;

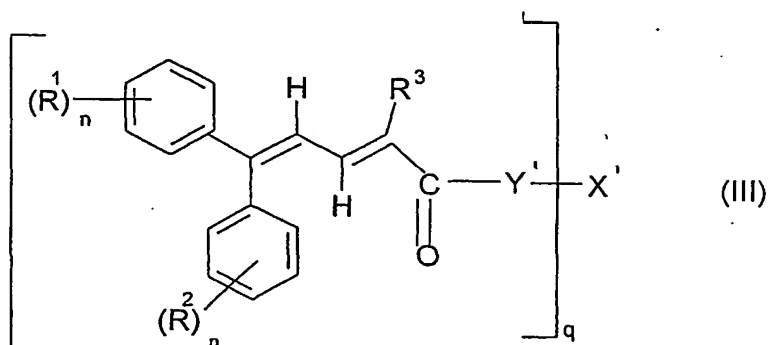
- 730 - R^5 désigne hydrogène ; $[X]_p-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3Y ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$;
 - R^6 désigne $[X]_p-R^7$; C_1-C_6 -alkylène- SO_3Y ; C_1-C_6 -alkylène- $N(R^8)_3^+ A^-$;
 - X désigne un groupe $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2CH_2CH_2O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$,
 - A désigne Cl, Br, I, SO_4R^9 ;
 735 - Y désigne hydrogène, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , $-N(R^8)_4^+$
 - R^7 , R^8 et R^9 identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_3 , linéaire ou ramifié ;
 - p varie de 0 à 50.
- 740 6. Composition selon la revendication 4 ou 5, où le composé 4,4-diarylbutadiène est choisi parmi les composés suivants :





745

7. Composition selon la revendication 1, où le composé 4,4-diarylbutadiène est un oligomère répondant à la formule (III) suivante :



dans laquelle le système diène est de configuration Z,Z ; Z,E ; E,Z ou E,E ou des mélanges desdites configurations et où :

- 750 - R^1 , R^2 , R^3 et n ont les mêmes significations indiquées dans la formule (I) dans la revendication 2 ;
- Y' désigne un groupe $-O-$ ou $-NR^{10}$;
- R^{10} désigne hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20} , linéaire ou ramifié ; un radical alcényle en C_2-C_{10} ; un radical cycloalkyle en C_3-C_{10} ; un radical bicycloalkyle en C_7-C_{10} ; un radical cycloalcényle en C_3-C_{10} ; un radical bicycloalcényle en C_7-C_{10} ; un aryle ; un hétéroaryle ;
- 755 - X' désigne un reste de polyol linéaire ou ramifié, aliphatique ou cycloaliphatique comprenant de 2 à 10 groupes hydroxy et de valence q ; la chaîne carbonée dudit reste pouvant être interrompue par un ou plusieurs atomes de soufre ou
- 760 d'oxygène ; un ou plusieurs groupes imines ou un ou plusieurs alkylimino en C_1-C_4 ;
- q varie de 2 à 10.

8. Composition selon la revendication 7, où le composé de formule (III) est choisi parmi ceux pour lesquels :

- 765 - R^1 et R^2 , identiques ou différents, désignent hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{12} ; un radical alcoxy en C_1-C_8 ; un substituant hydrosolubilisant choisi parmi un groupe carboxylate, un groupe sulfonate ou un reste ammonium ;

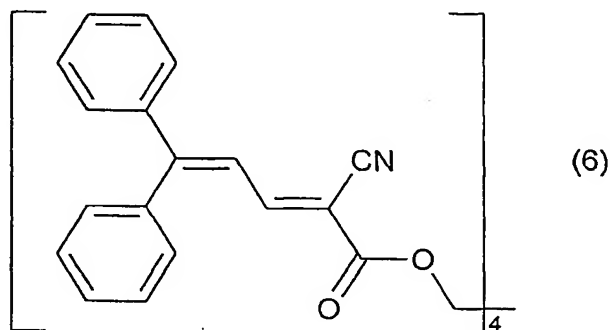
- 770 - R^3 désigne un groupe COOR^5 ; CONR^5R^6 ; CN ; un radical cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$; un radical bicycloalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{10}$;
 - R^5 et R^6 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, linéaire ou ramifié; un radical cycloalkyle en $\text{C}_3\text{-C}_{10}$; un radical bicycloalkyle en $\text{C}_7\text{-C}_{10}$; naphthyle ou phényle éventuellement substitué;
 775 - X' désigne un reste de polyol comprenant de 2 à 6 groupes hydroxy et plus particulièrement de 2 à 4.

9. Composition selon la revendication 9, où le composé de formule (III) est choisi parmi ceux pour lesquels :

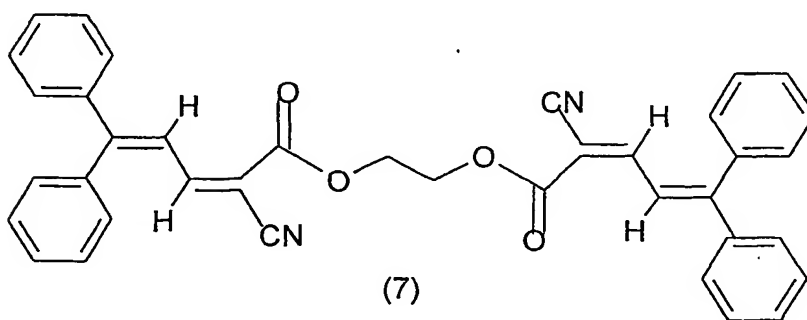
- X' désigne un reste d'éthanol ou de pentaérythrol.

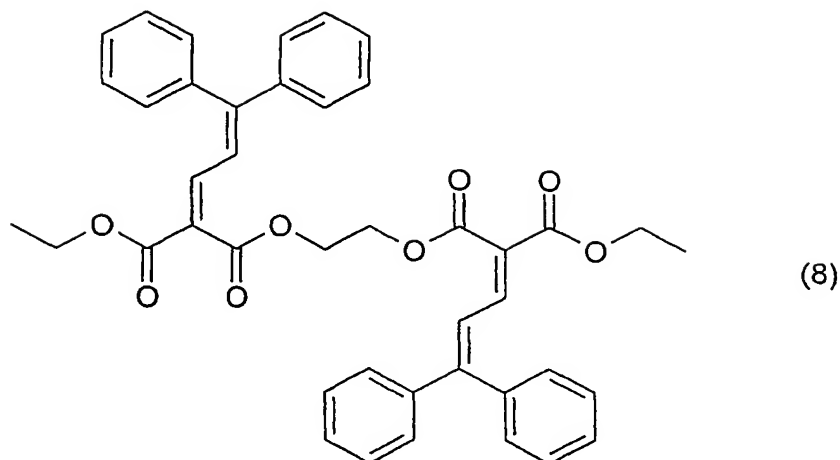
780

10. Composition selon la revendication 9, où le composé de formule (III) est choisi parmi les composés suivants :

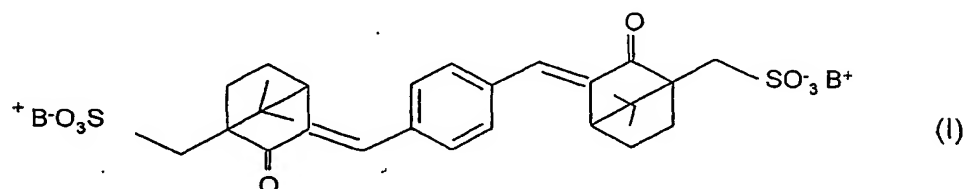


785





790 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que ledit premier filtre répond à la formule (I) suivante :



795 dans laquelle B désigne un atome d'hydrogène, un métal alcalin ou encore un radical $\text{NH}(\text{R})^{3+}$ dans lequel les radicaux R, qui peuvent être identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou encore un groupement Mn^{+n} , Mn^{+} désignant un cation métallique polyvalent dans lequel n est égal à 2 ou 3 ou 4, Mn^{+} désignant de préférence
800 un cation métallique choisi parmi Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} et Zr^{4+} .

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, où le composé 4,4-diarylbutadiène est présent à des teneurs allant de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

805 13. Composition selon la revendication 12, où le composé 4,4-diarylbutadiène est présent à des teneurs allant de 2 % à 8% en poids, par rapport au poids total de la composition.

810 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, où l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) est présent à des teneurs allant de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

815 15. Composition selon la revendication 14, où l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique) est présent à des teneurs allant de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus d'autres filtres organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B.

17. Composition selon la revendication 16, où le ou les filtres UV organiques complémentaires sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre autres que le composé (I) ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazole ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le ou les filtres UV organiques sont choisis parmi les composés suivants :

- Ethylhexyl Salicylate,
 - Octocrylene,
 - Ethylhexyl Methoxycinnamate
 - Butyl Methoxydibenzoylmethane,
 - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
 - Benzophenone-3,
 - Benzophenone-4,
 - Benzophenone-5,
 - 4-Methylbenzylidene camphor,
 - Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
 - Anisotriazine,
 - Ethylhexyl triazone,
 - Diethylhexyl Butamido Triazone,
 - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmonate de diisobutyle)-s- triazine.
 - Drometrisole Trisiloxane,
 - Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol
- et leurs mélanges.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre, des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non

ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les anti-inflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.

26. Utilisation d'une composition telle que définie dans les revendications 1 à 23 précédentes pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

27. Utilisation d'un composé 4,4-diarylbutadiène tel que défini dans les revendications 1 à 10 pour la fabrication de compositions cosmétiques ou dermatologiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire comprenant au moins l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée, dans le but de produire un effet synergique au niveau des indices de protection solaire conférés.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 juin 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/049598 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/42

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03638

(22) Date de dépôt international :
20 novembre 2001 (20.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/16522 18 décembre 2000 (18.12.2000) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AI., AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : CANDAU,
Didier [FR/FR]; 46, rue de la Martinière, F-91570 Bièvres
(FR).

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 9 octobre 2003

(74) Mandataire : MISZPUTEN, L.; L'Oréal/D.P.I., 6, rue
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC SOLAR PROTECTION COMPOSITIONS BASED ON A SYNERGIC MIXTURE OF FILTERS AND USES

(54) Titre : COMPOSITIONS COSMETIQUES ANTISOLAIRES A BASE D'UN MELANGE SYNERGIQUE DE FILTRES ET UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention concerns a novel cosmetic or dermatological compositions for topical use, characterised in that they comprise, in a cosmetically acceptable carrier, at least: (a) 0.5 to 15 wt. % of benzene 1,4-di(3-methylidene-10-camphosulphonic) acid, optionally in partly or wholly neutralised form, as first filter and (b) 0.5 to 15 wt. % of at least a diarylbutadiene compound, as second filter, said first and second filters being present in said compositions in a proportion producing a synergic activity on the solar protection factors obtained. The invention also concerns their uses for skin and hair protection against the effects of ultraviolet radiation.

(57) Abrégé : L'invention concerne de nouvelles cosmétique ou dermatologique à usage topique, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, au moins : (a) de 0,5 à 15% en poids d'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphosulfonique), éventuellement sous forme partiellement ou totalement neutralisée, à titre de premier filtre et (b) de 0,5 à 15% en poids d'au moins un composé 4,4-diarylbutediène, à titre de second filtre, lesdits premier et second filtres étant présents dans lesdites compositions dans une proportion produisant une activité synergique au niveau des facteurs de protection solaires conférés. L'invention concerne également leurs applications à la protection de la peau et des cheveux contre les effets du rayonnement ultraviolet.

WO 02/049598 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat - application No

PCT/FR 01/03638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 46 654 A (BASF AG) 18 February 1999 (1999-02-18) page 11, line 45; claims 1,5 ---	1, 2, 11, 26
X	DE 197 55 649 A (BASF AG) 17 June 1999 (1999-06-17) cited in the application page 13, line 32 - line 34; claims 1,5 ---	1, 2, 11, 26
X	EP 1 008 586 A (BASF AG) 14 June 2000 (2000-06-14) cited in the application page 10, line 14; claims 1,5 ---	1, 2, 11, 26
X	EP 0 967 200 A (BASF AG) 29 December 1999 (1999-12-29) cited in the application page 15, line 10; claims 1,4 ---	1, 2, 11, 26
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 March 2003

Date of mailing of the international search report

07/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/FR 01/03638

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 639 347 A (OREAL) 25 May 1990 (1990-05-25) cited in the application claims 1,8,13 ----	1,11,26
A	FR 2 528 420 A (OREAL) 16 December 1983 (1983-12-16) cited in the application claims 1,8,14 -----	1,11,26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internet application No

PCT/FR 01/03638

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19746654 A	18-02-1999	DE 19746654 A1	18-02-1999
		AU 748711 B2	13-06-2002
		AU 7997798 A	25-02-1999
		CN 1218660 A	09-06-1999
		EP 0916335 A2	19-05-1999
		JP 11116455 A	27-04-1999
		US 6238649 B1	29-05-2001
		US 2002016310 A1	07-02-2002
DE 19755649 A	17-06-1999	DE 19755649 A1	17-06-1999
		AU 748711 B2	13-06-2002
		AU 7997798 A	25-02-1999
		CN 1218660 A	09-06-1999
		EP 0916335 A2	19-05-1999
		JP 11116455 A	27-04-1999
		US 6238649 B1	29-05-2001
		US 2002016310 A1	07-02-2002
EP 1008586 A	14-06-2000	DE 19857127 A1	15-06-2000
		BR 9905830 A	15-08-2000
		CN 1264696 A	30-08-2000
		EP 1008586 A1	14-06-2000
		JP 2000198762 A	18-07-2000
		US 6436373 B1	20-08-2002
EP 0967200 A	29-12-1999	DE 19828463 A1	30-12-1999
		AT 216694 T	15-05-2002
		AU 3680199 A	08-06-2000
		BR 9902569 A	02-05-2000
		DE 59901286 D1	29-05-2002
		EP 0967200 A1	29-12-1999
		ES 2177170 T3	01-12-2002
		JP 2000044452 A	15-02-2000
		US 6093385 A	25-07-2000
		US 6191301 B1	20-02-2001
FR 2639347 A	25-05-1990	LU 87394 A1	12-06-1990
		AT 84301 T	15-01-1993
		BE 1002272 A3	13-11-1990
		CA 2003597 A1	22-05-1990
		CH 680218 A5	15-07-1992
		DE 68904296 D1	18-02-1993
		DE 68904296 T2	06-05-1993
		EP 0370867 A1	30-05-1990
		FR 2639347 A1	25-05-1990
		GB 2225013 A , B	23-05-1990
		IT 1238406 B	26-07-1993
		JP 2231463 A	13-09-1990
		US 5064641 A	12-11-1991
FR 2528420 A	16-12-1983	FR 2528420 A1	16-12-1983
		AT 400807 B	25-03-1996
		AT 207088 A	15-08-1995
		AT 391687 B	12-11-1990
		AT 220283 A	15-05-1990
		AU 574961 B2	14-07-1988
		AU 1576583 A	22-12-1983
		BE 897051 A1	15-12-1983

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat pplication No
PCT/FR 01/03638

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2528420	A	CA 1204779 A1	20-05-1986
		CH 658451 A5	14-11-1986
		DE 3321679 A1	15-12-1983
		ES 8407461 A1	16-12-1984
		ES 8505632 A1	01-10-1985
		ES 8502669 A1	16-04-1985
		ES 8502670 A1	16-04-1985
		GB 2121801 A , B	04-01-1984
		IT 1162877 B	01-04-1987
		JP 1677588 C	13-07-1992
		JP 3042255 B	26-06-1991
		JP 59005136 A	12-01-1984
		NL 8302110 A	02-01-1984
		US 4585597 A	29-04-1986
		US 4654434 A	31-03-1987
		US 4663088 A	05-05-1987

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No
PCT/FR 01/03638

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/42		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 197 46 654 A (BASF AG) 18 février 1999 (1999-02-18) page 11, ligne 45; revendications 1,5 ---	1,2,11, 26
X	DE 197 55 649 A (BASF AG) 17 juin 1999 (1999-06-17) cité dans la demande page 13, ligne 32 - ligne 34; revendications 1,5 ---	1,2,11, 26
X	EP 1 008 586 A (BASF AG) 14 juin 2000 (2000-06-14) cité dans la demande page 10, ligne 14; revendications 1,5 --- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1,2,11, 26
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">28 mars 2003</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">07/04/2003</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;">Voyiazoglou, D</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande nationale No
PCT/FR 01/03638

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 967 200 A (BASF AG) 29 décembre 1999 (1999-12-29) cité dans la demande page 15, ligne 10; revendications 1,4 ----	1, 2, 11, 26
A	FR 2 639 347 A (OREAL) 25 mai 1990 (1990-05-25) cité dans la demande revendications 1, 8, 13 ----	1, 11, 26
A	FR 2 528 420 A (OREAL) 16 décembre 1983 (1983-12-16) cité dans la demande revendications 1, 8, 14 -----	1, 11, 26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demander nationale No
PCT/FR 01/03638

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19746654	A	18-02-1999	DE 19746654 A1	18-02-1999
			AU 748711 B2	13-06-2002
			AU 7997798 A	25-02-1999
			CN 1218660 A	09-06-1999
			EP 0916335 A2	19-05-1999
			JP 11116455 A	27-04-1999
			US 6238649 B1	29-05-2001
			US 2002016310 A1	07-02-2002
DE 19755649	A	17-06-1999	DE 19755649 A1	17-06-1999
			AU 748711 B2	13-06-2002
			AU 7997798 A	25-02-1999
			CN 1218660 A	09-06-1999
			EP 0916335 A2	19-05-1999
			JP 11116455 A	27-04-1999
			US 6238649 B1	29-05-2001
			US 2002016310 A1	07-02-2002
EP 1008586	A	14-06-2000	DE 19857127 A1	15-06-2000
			BR 9905830 A	15-08-2000
			CN 1264696 A	30-08-2000
			EP 1008586 A1	14-06-2000
			JP 2000198762 A	18-07-2000
			US 6436373 B1	20-08-2002
EP 0967200	A	29-12-1999	DE 19828463 A1	30-12-1999
			AT 216694 T	15-05-2002
			AU 3680199 A	08-06-2000
			BR 9902569 A	02-05-2000
			DE 59901286 D1	29-05-2002
			EP 0967200 A1	29-12-1999
			ES 2177170 T3	01-12-2002
			JP 2000044452 A	15-02-2000
			US 6093385 A	25-07-2000
			US 6191301 B1	20-02-2001
FR 2639347	A	25-05-1990	LU 87394 A1	12-06-1990
			AT 84301 T	15-01-1993
			BE 1002272 A3	13-11-1990
			CA 2003597 A1	22-05-1990
			CH 680218 A5	15-07-1992
			DE 68904296 D1	18-02-1993
			DE 68904296 T2	06-05-1993
			EP 0370867 A1	30-05-1990
			FR 2639347 A1	25-05-1990
			GB 2225013 A ,B	23-05-1990
			IT 1238406 B	26-07-1993
			JP 2231463 A	13-09-1990
			US 5064641 A	12-11-1991
FR 2528420	A	16-12-1983	FR 2528420 A1	16-12-1983
			AT 400807 B	25-03-1996
			AT 207088 A	15-08-1995
			AT 391687 B	12-11-1990
			AT 220283 A	15-05-1990
			AU 574961 B2	14-07-1988
			AU 1576583 A	22-12-1983
			BE 897051 A1	15-12-1983

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/03638

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2528420 A		CA 1204779 A1	20-05-1986
		CH 658451 A5	14-11-1986
		DE 3321679 A1	15-12-1983
		ES 8407461 A1	16-12-1984
		ES 8505632 A1	01-10-1985
		ES 8502669 A1	16-04-1985
		ES 8502670 A1	16-04-1985
		GB 2121801 A , B	04-01-1984
		IT 1162877 B	01-04-1987
		JP 1677588 C	13-07-1992
		JP 3042255 B	26-06-1991
		JP 59005136 A	12-01-1984
		NL 8302110 A	02-01-1984
		US 4585597 A	29-04-1986
		US 4654434 A	31-03-1987
		US 4663088 A	05-05-1987
